

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-134419

(43)Date of publication of application : 23.05.1995

(51)Int.CI.

G03F 7/039
C08K 5/16
C08L 25/18
G03F 7/038
H01L 21/027

(21)Application number : 06-125006

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 07.06.1994

(72)Inventor : NIKI HIROICHI
HAYASE RUMIKO
WAKABAYASHI HIROMITSU
SHINZATO NAOHIKO
ONISHI KIYONOBU
SATO KAZUO
CHIBA KENJI
HAYASHI YOSHIO

(30)Priority

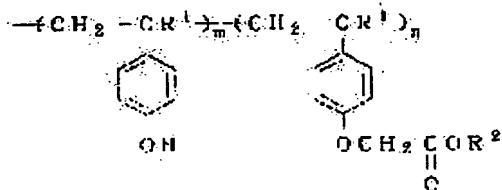
Priority number : 05228969 Priority date : 14.09.1993 Priority country : JP

(54) RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resist compsn. capable of forming a fine pattern having a rectangular section without forming a visor-shaped slightly soluble layer on the surface of the pattern.

CONSTITUTION: This resist compsn. contains a compd. (a) represented by the formula, a compd. (b) which generates an acid when irradiated with chemical radiation and a nitrogen-contg. compd. (c). The Mw (wt. average mol.wt. expressed in terms of styrene) of the compd. (a) is 4,000-50,000 and the ratio of the Mw to the Mn (number average mol.wt. expressed in terms of styrene) of the compd. (a) is 1.10-2.5. In the formula, R1 is H or methyl, R2 is a monovalent org. group, (m) is 0 or a positive integer, (n) is a positive integer and $0.03 \leq n/(m+n) \leq 1$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of

[rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

3297199

[Patent number]

12.04.2002

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

特開平7-134419

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 5 月 23 日

(51) Int. Cl. 6 識別記号
 G03F 7/039 501
 C08K 5/16
 C08L 25/18 LEK
 G03F 7/038 505

7352-4M H01L 21/30 502 R
審査請求 未請求 請求項の数 10 O.L. (全 25頁) 最終頁に統ぐ

(21)出願番号 特願平 6-125006
(22)出願日 平成 6 年 (1994) 6
(31)優先権主張番号 特願平 5-228969
(32)優先日 平 5 (1993) 9 月 1
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町 72番地

(72) 発明者 仁木 博一
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地
株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 早瀬 留美子
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地
株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 若林 弘光
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地
株式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

最終頁に統く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物

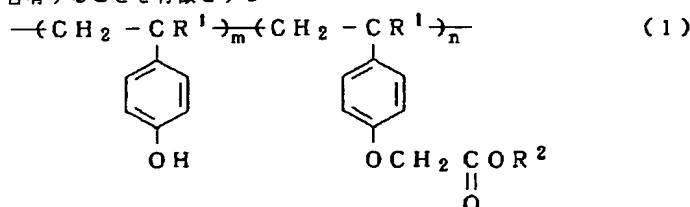
(57) [要約]

【目的】バターン表面に庇状の難溶化層を形成せずに、断面が矩形の微細なバターンを、形成することができるレジスト組成物を提供する。

【構成】 (a) 下記化1に示す一般式(1)で表わされる化合物、(b) 化学放射線の照射により酸を発生する化合物、及び含窒素化合物を含有することを特徴とする

レジスト組成物である。前記成分 (a) は、4,000 $\leq M_w$ (重量平均分子量) $\leq 50,000$ の範囲内であり、1.10 $\leq M_w/M_n$ (数平均分子量) ≤ 2.5 の範囲内であり、 M_w 及び M_n は、それぞれスチレン換算である。

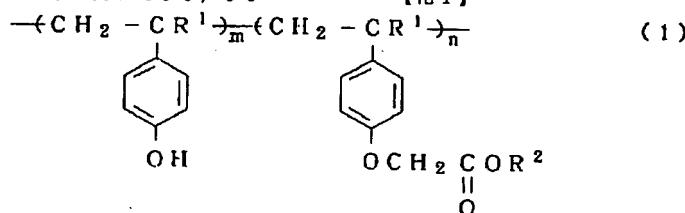
【化 1】



(上記一般式 (1) 中、R¹ は、は水素原子又はメチル基であり、R² は1価の有機基である。nは0又は正の

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 下記化1に示す一般式(1)で表わされる化合物、(b) 化学放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(c) 含窒素化合物を含有し、前記成分(a)の化合物は、 $4,000 \leq M_w \leq 50,000$



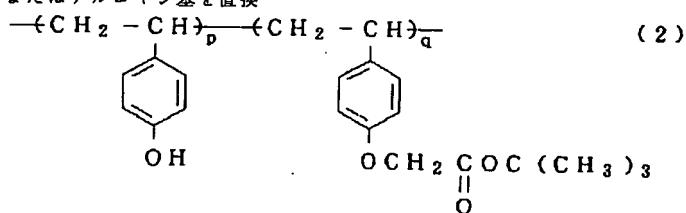
(上記一般式(1)中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 R^2 は1価の有機基である。mは0または正の整数、nは正の整数であり、 $0.03 \leq n / (m+n) \leq 1$ を満足する数である。)

【請求項2】 (d) アルカリ可溶性重合体をさらに含有する請求項1に記載のレジスト組成物。

【請求項3】 (e) 酸に対して不安定な基でアルカリ可溶性基の50%以上が保護され、酸により分解してアルカリ溶液に可溶性となる、重量平均分子量 M_w が20,000以下の成分をさらに含有する請求項1に記載のレジスト組成物。

【請求項4】 前記含窒素化合物が、ピリジン化合物である請求項1に記載のレジスト組成物。

【請求項5】 前記ピリジン化合物が、炭素原子と水素原子とで構成された有機基、またはアルコキシ基を置換

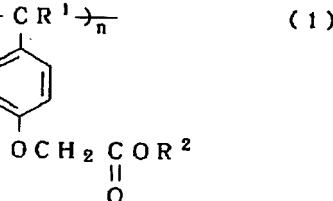


(上記式(2)中、pおよびqは $0.10 \leq q / (p+q) \leq 0.60$ を満足する数である。)

【請求項9】 (a) 酸により分解する置換基を有する化合物、(b) 化学放射線の照射により酸を発生する化合物、及び(c) ピリジニウム塩を含有することを特徴

0の範囲内であり、 $1.10 \leq M_w / M_n \leq 2.50$ の範囲内(M_w 及び M_n は、それぞれ重量平均分子量及び数平均分子量を表わし、それぞれステレン換算である。)であることを特徴とするレジスト組成物。

【化1】



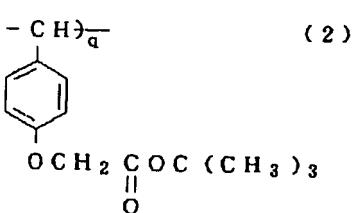
基として少なくとも1つ有するピリジン化合物である請求項4に記載のレジスト組成物。

【請求項6】 前記ピリジン化合物が、置換もしくは非置換の2つ以上のピリジン環が、直接に、又は炭素原子と水素原子とで構成された2価の有機基を介して間接に結合することにより形成された化合物である請求項4に記載のレジスト組成物。

【請求項7】 前記ピリジン化合物が、ピリジン環を側鎖に有する重合体又は共重合体である請求項4に記載のレジスト組成物。

【請求項8】 前記成分(a)が下記化2に示す一般式(2)で表わされる化合物である請求項1に記載のレジスト組成物。

【化2】

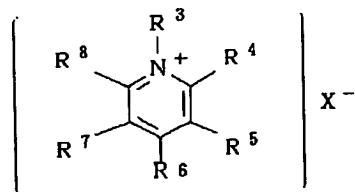


とするレジスト組成物。

【請求項10】 前記ピリジニウム塩が、下記化3に示す一般式(3)ないし(6)で表わされる化合物の少なくとも1つである請求項8に記載のレジスト組成物。

【化3】

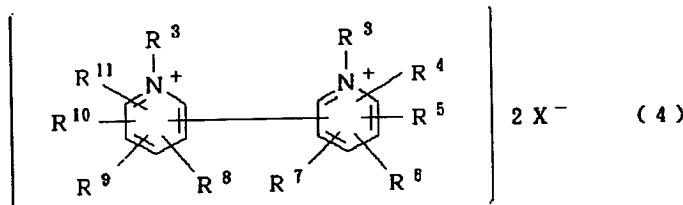
3



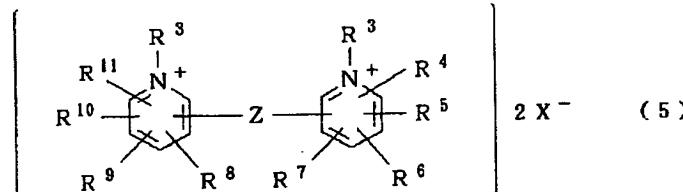
4

(3)

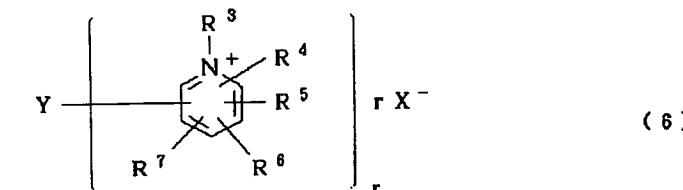
4



5



6



(ここで、R³は炭素数1ないし30の非置換もしくは置換アルキル基、R⁴ないしR¹¹は同一であっても異なるてもよく、それぞれ水素原子、非置換もしくは置換アルキル基、アルコキシ基、アシリル基、アルケニル基、水酸基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、ニトロ基、カルボキシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルバモイル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、メチル基、ベンジル基、スチリル基、シンナミル基、メルカブト基、シアノ基、ハロゲン原子であり、X⁻は陰イオン、Zは2価の有機基を示し、Yは非置換又は置換の脂環式化合物、芳香族化合物、複素環式化合物を示し、rは正の整数を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置の製造工程における微細加工に用いられるレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体集積回路をはじめとする各種の電子部品の分野では、フォトリソグラフィによる微細加工技術が採用されている。かかる技術は、具体的には、以

下の如きプロセスに沿って行なわれる。まず、シリコンウエハ等の半導体基板上に、例えばスピンドルコート法等を用いてフォトレジスト膜を形成する。次いで、このレジスト膜をバターン露光した後、現象、リソフ等の処理を施してレジストバターンを形成する。続いて、前記レジストバターンを耐エッチングマスクとして露出している基板表面をエッチングすることにより微細な線や窓を開孔し、所望のバターンを得る。

【0003】前記バターン露光には通常ステップアンドリピート方式の縮小投影型露光装置が多用されている。ここで用いられる光源としては、水銀ランプのg-線(波長436nm)、h-線(波長405nm)、i-線(波長365nm)、エキシマレーザとしてのKrF(波長248nm)、ArF(波長193nm)、F₂(波長157nm)等が挙げられる。微細なバターンを形成するためには使用する光の波長は短い程よく、エキシマレーザなどのdeepUVが有利である。更に波長の短い電子線またはX線を使用すれば、より微細なバターン形成を行うことができる。

【0004】しかしながら、従来のレジストではdeepUVに対する吸収が大きいため、露光光をレジスト膜

50

の深部にまで十分に到達させることができず、表面側と基板側とのパターン断面の幅に違いが生じた。即ち、ポジ型の場合には、表面側の幅が小さくなり、ネガ型の場合には基板側の幅が小さくなる。いずれの場合にも、エッティングマスクとしての機能が著しく損なわれるという問題があった。

【0005】このような問題を解決するレジストとして、化学增幅型のものが提案されている。前記化学增幅型レジストは、光照射により強酸を発生する化合物（光酸発生剤）と、発生した酸の触媒作用により疎水性の基が分解し、親水性の物質に変化する化合物とを含有する感光性組成物である。

【0006】化学增幅型レジストの具体例としては、H. Ito, C. G. Wilson, J. M. J. Frechet, U. S. Patent 4,491,628 (1985) にポリ(p-ヒドロキシスチレン)の水酸基をブロッキングしたポリマーと、光酸発生剤であるオニウム塩を含むポジ型レジストが開示されている。また、M. J. O'Brien, J. V. Crivello, SPIE Vol. 920, Advances in Resist Technology and Processing, p 42, (1988)において、m-クレゾールノボラック樹脂とナフタレン-2-カルボン酸-tert-ブチルエステルと、トリフェニルスルホニウム塩とを含むポジ型レジストが発表されている。さらに、H. Ito, SPIE Vol. 920, Advances in Resist Technology and Processing, p 33, (1988)において、2,2-ビス(4-tert-ブロキシカルボニルオキシフェニル)プロパンやポリフタルアルデヒドとオニウム塩を含むポジ型レジストが発表されている。

【0007】これら化学增幅型レジストでは、露光により発生した光酸発生剤は触媒として働くため、微量でも効率よく反応する。その結果、僅かな光しか到達しない前記レジスト膜の内部でも十分に反応が進行するので、現像処理により得られるパターンの断面形状は改善される。

【0008】しかしながら、化学增幅型レジストは高感度であるため、プロセス雰囲気中の酸素、水分、およびその他の微量成分の影響を受けやすい。例えば、S. A. Mac Donald, et. al., SPIE Vol. 1466, Advance in Resist Technology and Processing P2, (1991) には、雰囲気中に含まれるジメチルアニリンが光照射によってレジスト膜の表面付近で発生した酸を失活させるため、レジスト膜の表面に現像液に対して溶解速度が著しく小さい難溶化層が生成し、この難溶化層が現像処理後にレジストパターンの表面に底状に残ることが報告されている。特にこの難溶化層は

レジストの解像特性を低下させ、またこれに起因してパターンに生じた底は半導体基板領域のエッティング精度に悪影響を及ぼすので問題となっている。

【0009】雰囲気中の有害成分に起因する問題を解決する方法として、上記の化学增幅型レジスト膜上に保護膜を積層し、雰囲気中の有害成分を遮断することが、例えば、特開昭63-287950号、特開平4-2040848号等に開示されている。しかしながら、保護膜を形成する方法では、新たな塗布装置が必要となることと、また、工程数が増加するために作業性が悪くなるなどの問題があり、実用的でない。

【0010】一方で、化学增幅型レジスト組成物中に塩基性化合物を添加し、レジスト特性の向上をはかることが提案されている。例えば、特開昭63-149640号にはアミン化合物を添加し、露光後の感度変化を抑止することが開示されている。また、特開平5-127369号には照射により発生した酸に対して塩基として作用するアニリン系、イミダゾール系、ピリジン系、アンモニア系の各誘導体を添加して解像性を高めることが開示されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、塩基性化合物を添加した従来の化学增幅型レジストを用いた場合でも、難溶化層の防止はまだ十分ではなく、断面形状がよりいっそう矩形なパターンを形成することが望まれている。

【0012】さらに、化学增幅型レジスト組成物中の光酸発生剤の多くは、前記塩基性化合物と混合しただけで化学反応が進行して酸発生能力が消滅する。塩基性の弱い化合物の場合でも、その塩基性の強さと関係して徐々に反応が進行するため、長期間にわたってレジストの安定した性能を維持することができない。

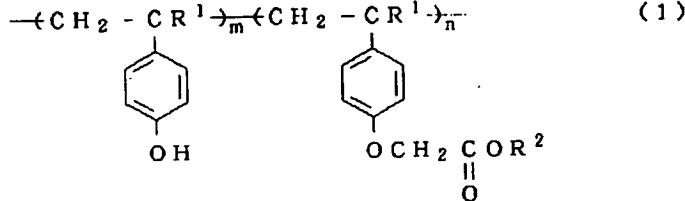
【0013】そこで、本発明は、断面形状がより矩形の微細なパターンを、高い解像度で形成できるレジスト組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、長期にわたって保存安定性を維持し、表面に底状の難溶化層が形成されず、断面矩形の微細なパターンを形成できるレジスト組成物を提供することを目的とする。

【0014】

40 【課題を解決するための手段】上記課題を解決するためには、第1の発明（請求項1）は、（a）下記化4に示す一般式（1）で表わされる化合物、（b）化学放射線の照射により酸を発生する化合物、及び（c）含窒素化合物を含有し、前記成分（a）の化合物は、 $4,000 \leq M_w \leq 50,000$ の範囲内であり、 $1,10 \leq M_w/M_n \leq 2,50$ の範囲内（ M_w 及び M_n は、それぞれ重量平均分子量及び数平均分子量を表わし、それぞれスチレン換算である）ことを特徴とするレジスト組成物を提供する。

50 【0015】

【化4】

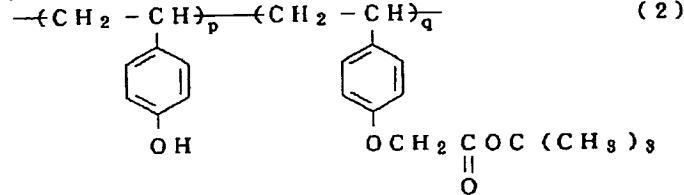


【0016】上記一般式(1)中、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 R^2 は1価の有機基である。 m は0又は正の整数、 n は正の整数であり、 $0.03 \leq n / (m + n) \leq 1$ を満足する数である。

【0017】また、第2の発明(請求項8)は、(a)酸により分解する置換基を有する化合物、(b)化学放射線の照射により酸を発生する化合物、および(c)ビリジニウム塩を含有することを特徴とするレジスト組成物を提供する。

【0018】以下に第1の発明を詳細に説明する。前記一般式(1)に導入される R^2 は、1価の有機基であれば特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、 n -ブロビル基、*iso*-ブロビル基、 n -ブチル基、*tert*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ベンジル基等を挙げることができる。

【0019】前記一般式(1)における $n / (n + m)$ の値が0.03未満では、露光部と未露光部との溶解速度の差が小さくなり、解像性が低下するおそれがある。一方、1を越えると、レジスト像の耐熱性が低下したり、分子内または分子間で相分離が起こり、均一な塗布膜が得られないおそれがある。なお、 $n / (n + m)$ の



【0023】上記式(2)中、 $q / (p + q)$ は、0.10以上0.60以下の範囲内である。なお、一般式(1)で表わされる化合物は、ポリヒドロキシスチレンのフェノール性水酸基とブロモ酢酸-*tert*-ブチルとを反応させることによって得ることができる。例えば、特開平5-181279号に詳細に記載されている方法にしたがって合成することができる。ポリヒドロキシスチレンの側鎖に導入された*tert*-ブチカルボニル基は、酸触媒の存在下で加熱することによって、容易に分解してカルボキシル基に変化し、アルカリ溶液に可溶性となる。

【0024】第1の発明のレジスト組成物の(b)成分である化学放射線の照射により酸を発生する化合物は、特に限定されるものでなく、各種の公知化合物を用いることができる。例えば、 CF_3 、 SO_2 、 $\text{p-CH}_3\text{P}\text{hSO}_2$ 、 $\text{p-NO}_2\text{PhSO}_2$ 等を対アニオンと

10 値は、好ましくは0.1以上0.8以下であり、より好ましくは0.1以上0.6以下である。最も好ましくは0.15以上0.4以下である。

【0020】また、一般式(1)で表わされる化合物の重量平均分子量 M_w は、GPC(ゲルバーミエーションクロマトグラフィー)測定により、スチレン換算で得られる値で表わされる。 M_w が4,000未満では、レジスト層の耐熱性が低下する恐れがあり、50,000を越えると、相分離が起こり均一な膜が得られない恐れがある。なお、 M_w の値は、好ましくは6,000以上30,000以下である。

【0021】さらに、分子量分布 M_w / M_n (M_n は数20 平均分子量、スチレン換算)の値が、1.10未満では、相分離が起きて均一な膜が得られない恐れがあり、2.5を越えると、レジストパターンの側壁角が小さくなり形状が劣化する。なお、 M_w / M_n の値は、好ましくは1.2以上2.0以下である。上記一般式(1)で表わされる化合物としては、下記化5に示す式(2)で表わされる化合物が最も好ましい。

【0022】

【化5】

40 【化5】
【化5】
するジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、及びヨードニウム塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノンジアジドスルホン酸エステル等を使用することができる。また、遊離基を形成する光開始剤として知られた有機ハロゲン化合物も、ハロゲン化水素酸を形成する化合物であるので、第1の発明のレジスト組成物における光照射により酸を発生する化合物として使用することができる。

【0025】具体的には、ジ(バラターシャリブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネット、ベンゾイントシレート、オルトニトロベンゼンバラトルエンスルホネット、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネット、トリ(ターシャリブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネット、ベンゼンジアゾニウムバラトルエンスルホネット、トリスージブロモメチル-*s*-トリアジン、*o*-ナフト

キノンジアジド-4-スルホン酸エステル等が挙げられる。

【0026】成分(c)の含窒素化合物の具体例としては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-プロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、シクロヘキシリルアミン、ジ-n-ブチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ベンジルアミン、α-フェニルエチルアミン、β-フェニルエチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、アニリン、メチルアニリン、ジメチルアニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、o-トルイジン、m-トルイジン、o-アニシジン、m-アニシジン、p-アニシジン、o-クロラニリン、m-クロラニリン、p-クロラニリン、o-ブロムアニリン、m-ブロムアニリン、p-ブロムアニリン、o-ニトロアニリン、m-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,4,6-トリニトロアニリン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ベンジジン、p-アミノ安息香酸、スルファニル酸、スルファニルアミド、ビリジン、ベンジルビリジン、トリメチルビリジン、4-ジメチルアミノビリジン、ビペリジン、ビペラジン、尿素、キノリン、メチルキノリン、メトキシキノリン、イソキノリン、ビラゾール、ビラゾロン、イミダゾール、メチルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール、ベンゾイミダゾール、ニコチンアミド、2-ベンゾイミダゾリノン、ビリダジン、ビリミジン、トリアゾール、ニトロン、ベンゾトリアゾール、ブリン、オキサゾール、インドール、インダゾール、ジアミノジフェニルスルホン、1,3-ビス(γ-アミノプロピル)、1,1,3,3-テトラメチルジロキサン、ビリジニウム塩などが挙げられる。

【0027】なお、成分(c)の含窒素化合物としては、ビリジン化合物が好ましく、1) 炭素原子と水素原子とで構成された有機基、またはアルコキシ基を置換基として少なくとも1つ有するビリジン化合物、2) 置換または非置換の2つ以上のビリジン環が、直接に、または炭素原子と水素原子とで構成された2価の有機基を介して間接に結合することにより形成されたビリジン化合物、および3) ビリジン環を側鎖に有する重合体または共重合体が、特に好ましい。

【0028】以下、第1のビリジン化合物を詳細に説明する。前記炭素原子と水素原子とから構成される有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘキシリル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル

基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、イソベンチル基、イソヘキシリル基、1-エチルプロピル基、1-ブロピルブチル基、1-ブチルベンチル基、1-ベンチルヘプチル基、1-ヘプチルオクチル基、tert-ブチル基、ネオベンチル基、tert-ベンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシリル基、シクロヘキシリル基、ビニル基、イソプロペニル基、1-ブロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、2-ベンテニル基、3-ベンテニル基、スチリル基、シンナミル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェネチル基、トリル基、キシリル基、トリチル基等を挙げることができる。また、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ベンチルオキシ基、イソベンチルオキシ基、ヘキシリオキシ基等を挙げができる。

【0029】前記有機基のような置換基を有するビリジン化合物としては、2-ブロビルビリジン、4-イソブロビルビリジン、3-ブチルビリジン、5-エチル-2-メチルビリジン、5-ブチル-2-メチルビリジン、2,4,6-トリメチルビリジン、2,4,6-トリエチルビリジン、2-フェニルビリジン、3-メチル-2-フェニルビリジン、4-tert-ブチルビリジン、2,6-ジ-tert-ブチルビリジン、2-(p-トルイリル)ビリジン、2,6-ジフェニルビリジン、2,6-ジ-p-トルイリルビリジン、4-(1-ブチルベンチル)ビリジン、2-ベンジルビリジン、2-(3-ベンテニル)ビリジン、2-メトキシビリジン、2-ブトキシビリジン、2,6-ジメトキシビリジン等を挙げることができる。

【0030】また、第2のビリジン化合物の結合基となる、炭素原子と水素原子とから構成される2価の有機基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ブロビレン基、ブロペニレン基、ヘキサメチレン基、ベンタメチレン基、ビニレン基、2-ブテニレン基等を挙げができる。

【0031】前記構造を有する第2のビリジン化合物としては、例えば、2,2'-ジビリジル、2,4'-ジビリジル、4,4'-ジビリジル、2,2',6,6'-タービリジン、4,4'-ジメチル-2,2'-ジビリジル、4,4'-ジフェニル-2,2'-ジビリジル、1,2-ビス(4-ビリジル)エタン、1,2-ビス(2-ビリジル)エチレン等を挙げができる。

【0032】さらに、第3のビリジン化合物であるビリジン環を側鎖に有する重合体又は共重合体としては、例えば、ポリ(2-ビニルビリジン)、ポリ(3-ビニルビリジン)、ポリ(4-ビニルビリジン)、ポリ(2-ビニル-4-メチルビリジン)、ポリ(4-ビニル-3,5-ジメチルビリジン)、2-ビニルビリジン-ス

チレン共重合体、4-ビニルビリジン-スチレン共重合体、4-ビニルビリジン-メタクリル酸共重合体、2-ビニルビリジン-アクリル酸共重合体、4-ビニルビリジン-メタクリル酸ブチル共重合体、4-ビニルビリジン-ジビニルベンゼン共重合体等を挙げることができる。

【0033】前記ビリジン環を側鎖に有する重合体もしくは共重合体は、例えば、日本化学会編“新実験化学講座19 高分子化学【I】”279頁(1978)に記載された方法に準じて合成することができる。

【0034】第1の発明のレジスト組成物には、上述した成分の他にアルカリ可溶性重合体を成分(d)として配合してもよい。アルカリ可溶性重合体は、現像液に対するレジスト膜の溶解速度を調節してパターンの解像性を高める作用を有するため、(d)成分の添加はより好ましい。

【0035】かかるアルカリ可溶性重合体としては、ヒドロキシ基が導入されたアリール基、またはカルボキシル基を含む樹脂が好ましい。具体的には、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、キシレノールノボラック樹脂、ビニルフェノール樹脂、イソプロペニルフェノール樹脂；ビニルフェノールとアクリル酸、メタクリル酸誘導体、アクリロニトリル、スチレン誘導体などとの共重合体；イソプロペニルフェノールとアクリル酸、メタクリル酸誘導体、アクリロニトリル、スチレン誘導体などとの共重合体；スチレン誘導体とアクリル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリロニトリルなどとの共重合体；またはこれらの重合体にケイ素を含む化合物等を挙げることができる。また、酸化により生じた前記フェノール樹脂中のキノンを還元し、透明性を向上させたものを使用してもよい。

【0036】第1の発明のレジスト組成物においては、さらに成分(e)として、酸に対して不安定な基でアルカリ可溶性基の50%以上が保護され、酸により分解してアルカリ溶液に可溶となる重量平均分子量M_wが20,000以下の化合物を加えてもよい。成分(e)を加えることにより、レジストパターンをいっそう矩形に近づけることができ、さらに焦点深度を大きくすることができるので、下地に段差がある場合でも精密なパターンが得られる。

【0037】成分(e)において、アルカリ可溶性基を保護する基としては、特開平2-27660号に開示されているようなカルボン酸のtert-ブチルエステル、tert-ブチルカルボナート等の第三級炭素を有する保護基、特開昭63-13943号に開示されているようなシクロヘキシル、sec-ブチル基、イソプロピル基等の第二級炭素を有する保護基、特開昭60-52845号に開示されているようなトリアルキル基、フェニルシリル基、特開平2-19847号に開示されて

いるようなテトラヒドロピラニル基、メチルメトキシ基等の酸に対して不安定な保護基が挙げられる。

【0038】なお、アルカリ可溶性基の保護率が50%未満では、パターンの先細りを防止する効果が十分に得られず、分子量が20,000を越えると、残渣を生じる恐れがある。

【0039】第1の発明のレジスト組成物には、上述した成分に加えて、さらに必要に応じて塗膜改質剤としての界面活性剤、現像液に対する溶解速度調整剤としてのカルボン酸類、フェノールなどのアルカリ可溶性化合物、または反射防止膜としての染料等を配合してもよい。

【0040】第1の発明のレジスト組成物において、成分(b)である酸発生剤の配合量は、前記成分(a)である一般式(1)で表わされる化合物と、成分(d)であるアルカリ可溶性重合体との合計量に対して、約0.01重量%以上約30重量%以下、好ましくは約0.1重量%以上約10重量%以下の範囲である。0.01重量%未満ではこの化合物の添加効果が得られず、一方、30重量%を越えると、膜形成の際に塗膜性が低下する恐れがある。

【0041】成分(c)である含窒素化合物の配合量は、前記成分(b)である化学放射線の照射により酸を発生する化合物の配合量から計算されるモル数に対して、2モル%以上60モル%以下の範囲が好ましく、5モル%以上50モル%以下の範囲がより好ましい。2モル%未満では十分な効果が得られず、60モル%を越えると感度が低下したり、パターンの側壁角度が小さくなり、形状が劣化する。

【0042】成分(c)として重合体または共重合体以外のビリジン化合物を使用する場合には、前記成分(b)である化学放射線の照射により酸を発生する化合物の配合量から計算されるモル数に対して80モル%以下とすることが好ましく、60モル%以下とすることがより好ましい。また、ビリジン環を側鎖に有する重合体または共重合体を使用する場合には、その配合量は、前記成分(b)である化学放射線の照射により酸を発生する化合物の配合量から計算されるモル数に対して50重量%以下が好ましく、40重量%以下とすることがより好ましい。この理由は、前記配合量が80モル%または50重量%を越えると、レジストとしての感度が著しく低下したり、均一なレジスト膜を形成することが困難となるおそれがあるためである。

【0043】成分(d)であるアルカリ可溶性重合体の配合量は、前記成分(a)である一般式(1)で表わされる化合物と、前記アルカリ可溶性重合体との合計量を100重量部としたとき、90重量部以下が好ましく、80重量部以下がより好ましい。この理由は、アルカリ可溶性重合体の配合量が90重量部を越えると、露光部と未露光部との溶解速度の差が小さくなり、パターン形

成における解像性が低下するおそれがあるためである。【0044】成分 (e) である、酸に対して不安定な基でアルカリ可溶性基の 50% 以上が保護され、重量平均分子量が 20,000 以下の化合物の配合量は、前記成分 (a) である一般式 (1) で表わされる化合物と、成分 (d) であるアルカリ可溶性重合体との合計量に対して、約 0.5 重量% 以上約 30 重量% 以下が好ましく、0.2 重量% 以上 20 重量% 以下がより好ましい。0.2 重量% 未満では十分な効果が得られず、一方、30 重量% を越えると残渣を生じるおそれがある。

【0045】第 1 の発明のレジスト組成物は、成分 (a) である一般式 (1) で表わされる化合物と、成分 (b) である化学放射線の照射により酸を発生する化合物と、成分 (c) である含窒素化合物、および必要に応じて、成分 (d) であるアルカリ可溶性重合体、成分 (e) であるアルカリ可溶性基の保護率が高い化合物を有機溶媒に溶解させ、この溶液を濾過することによって調製され得る。ここで用いる有機溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸イソアミル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のエステル系溶媒；2-ブタノール、イソアミルアルコール、ジエチレングリコール等のアルコール系溶媒；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチルカルビトール等の多価アルコール誘導体系溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いても、混合物の形で用いてもよい。

【0046】なお、第 1 の発明のレジスト組成物の各成分は、これらの溶媒に溶解させ、基板上に塗布、乾燥し、所定の現像液に所定時間浸漬した後の膜厚が、初期膜厚の 8.5% 以上 9.9.5% 以下となるように混合することが好ましい。未露光部の残存膜厚が 8.5% 未満では十分な解像性が得られず、9.9.5% を越えると、底状の難溶化層が生じるおそれがある。

【0047】第 1 の発明のレジスト組成物は、ボジ型フォトレジストとして好適に用いることができるが、適切な現像液を用いた場合には、疎水性である未露光領域が溶解するため、ネガ型のパターンを形成することもできる。

【0048】次に、第 1 の発明のレジスト組成物をフォトレジストとして使用する場合の、パターンの形成プロセスを詳細に説明する。まず、前述の成分を有機溶媒に溶解させて調製した組成物の溶液をスピンドル法等で基板上に塗布した後、通常 150°C 以下、好ましくは 7

0 ~ 120°C で乾燥して感光性の樹脂層（レジスト膜）を形成する。ここで用いる基板としては、例えば、シリコンウエハ、表面に各種の絶縁膜、電極、配線等が形成された段差を有するシリコンウエハ、ブランクマスク等を使用することができる。

【0049】次いで、前記レジスト膜に放射線をバターン露光する。ここで、露光の光源には、例えば、水銀ランプの i-線、h-線、g-線、キセノンランプ、KrF エキシマレーザ、ArF エキシマレーザのような紫外線、または X 線を用いることができる。バターン露光の具体的な方法としては、紫外線、X 線を用いる場合、所定のマスクパターンを介して前記レジスト膜に選択的な露光を行なう。一方、電子線、イオンビーム等を用いる場合、マスクを用いずにこれら放射線を走査して、前記レジスト膜に直接バターン露光を行なうことができる。

【0050】続いて、バターン露光後のレジスト膜を、通常約 40 ~ 160°C、好ましくは約 70 ~ 140°C で、30 秒から 600 秒間、熱処理（ベーリング）する。なお、ベーリング温度が 40°C 未満では、前記成分 (b) により生じた酸を前記成分 (a) に十分反応させることが困難となる。一方、160°C を越えると、レジスト膜の未露光部において熱分解が進行し、最終的に形成されるレジストパターンのコントラストが低下するおそれがある。

【0051】次いで、ベーリング後のレジスト膜をアルカリ溶液を用いて現像処理し、レジスト膜の露光部を選択的に溶解除去し、所望のパターンを得る。ここで、現像液として用いるアルカリ溶液としては、レジスト膜の露光部分が速やかに溶解し、他の露光部分に対する溶解速度が極度に低い性質を有するものであれば、任意のものを使用することができる。具体的には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等の無機アルカリ水溶液、トリメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液等の有機アルカリ水溶液；イソプロピルアルコール、イソブチルメチルケトン、キシレン等の有機溶剤等が挙げられる。なお、前記現像液には、現像特性を改善するためにアルコール、界面活性剤等を添加して用いることができる。これらアルカリ水溶液は、通常、1.5 重量% 以下の濃度で使用される。現像手段としては、例えば、浸漬法、スプレー法等を用いることができる。

【0052】現像処理後の基板およびレジスト膜（レジストパターン）に対しては、水等を用いてリーン処理を施し、さらに乾燥させる。以上のように形成されたレジストパターンをマスクとして用い、ウェットエッティング法、またはドライエッティング法等により基板（ウエハ）をエッティング加工する。なお、3 μm 以下の微細なパターンを形成する場合には、ドライエッティング法が好ましい。

【0053】ウェットエッティング剤は、エッティング対象によって適宜選択することができる。例えば、エッティング対象がシリコン酸化膜の場合には、リン酸水溶液、酢酸水溶液、硝酸水溶液等を使用でき、クロム系膜の場合には、硝酸セリウムアンモニウム水溶液を使用することができる。

【0054】ドライエッティング用ガスとしては、例えば、 CF_4 、 C_2F_6 、 CCl_4 、 BCl_3 、 Cl_2 、 $HC1$ 等が挙げられ、これらのガスは、必要に応じて組み合わせて用いてよい。

【0055】なお、エッティング条件は、微細パターンが形成される基板の種類とレジスト組成物との組合せに基づいて、反応槽内のウェットエッティング剤の濃度またはドライエッティング用ガスの濃度、反応温度、反応時間等をそれぞれ設定することができるが、その方法は特に限定されない。

【0056】さらに、エッティング後には、前記基板上に残存するレジスト組成物のパターン、更には多層レジスト技術が採用された場合に残存する平坦化層等を、例えば、剥離剤 (J-100: ナガセ化成社製等)、酸素ガスプラズマ等によって除去する。

【0057】以上の工程以外に、必要に応じて他の工程を採用することもできる。例えば、第1の発明のレジスト組成物によって形成されるレジスト膜と基板との密着性、また多層レジスト技術が採用される場合におけるレジスト膜および平坦化層間、平坦化層および基板間等の密着性を向上させる目的で、各層に対し前処理を行なつてもよい。この他、現像処理前後およびドライエッティング前には、それぞれ、ペーリングおよび紫外線再照射等を行なうことができる。

【0058】さらに、基板からの反射光の影響を抑えるために、基板の上に反射防止膜を形成した後、第1の発明のレジスト組成物を塗布してもよい。また、第1の発明のレジスト組成物を塗布した後、その上層に適切な反射防止膜を形成することによって、基板からの反射光の影響を抑えることができる。

【0059】以下、第2の発明のレジスト組成物を詳細に説明する。第2の発明のレジスト組成物の成分 (a) である酸により分解する置換基を有する化合物は、酸により分解して現像液に対する溶解性が変化するものなら特に限定されない。

【0060】成分 (a) としては、フェノール化合物のエステルまたはエーテルが好適であり、具体的には、フェノール化合物のフェノール性水酸基を適切なエステル化剤またはエーテル化剤で処理し、エステル化またはエーテル化することによって保護された化合物を用いることができる。

【0061】前記フェノール化合物としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ヒドロキシベンゾフェノン、

3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビインダン-5, 6, 7, 5', 6', 7'-ヘキサノール、フェノールフタレイン、ポリビニルフェノール、ノボラック樹脂等を挙げることができる。

【0062】また、前記フェノール化合物に、酸により分解する置換基 (保護基) として導入されるエステルまたはエーテルとしては、例えば、メチルエステル、エチルエステル、n-プロピルエステル、iso-プロピルエステル、tert-ブチルエステル、iso-ブチルエステル、ベンジルエステル、テトラヒドロビラニルエーテル、ベンジルエーテル、メチルエーテル、エチルエーテル、n-ブロピルエーテル、iso-ブロピルエーテル、tert-ブチルエーテル、アリルエーテル、メトキシメチルエーテル、p-ブロモフェナシルエーテル、トリメチルシリルエーテル、ベンジルオキシカルボニルエーテル、tert-ブトキシカルボニルエーテル、tert-ブチルアセテート、4-tert-ブチルベンジルエーテル等を挙げることができる。

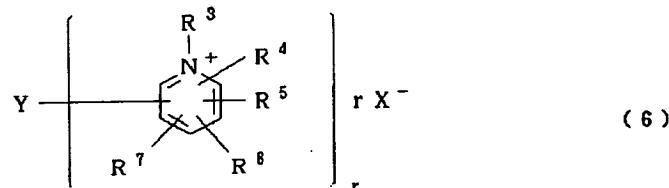
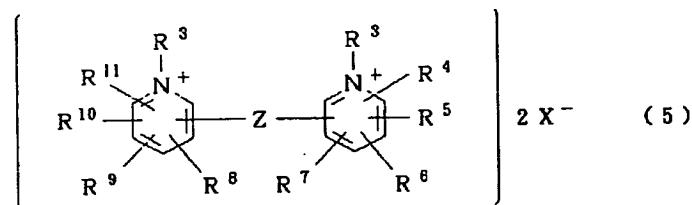
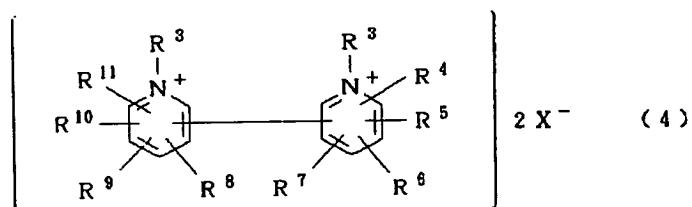
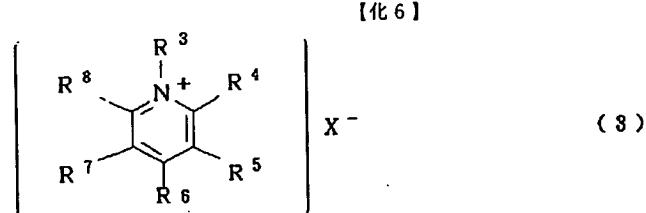
【0063】成分 (b) である化学放射線の照射により酸を発生する化合物は、特に限定されるものでなく、各種の公知化合物を用いることができる、例えば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩の $CF_3SO_3^-$ 、 $p-CH_3PhSO_3^-$ 、 $p-NO_2PhSO_3^-$ 等の塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノンジアジドスルホニルクロリド等、第1の発明の場合と同様のものを使用することができる。

【0064】第2の発明のレジスト組成物の成分 (c) であるビリジニウム塩としては、例えば、ビリジニウム-p-トルエンスルホネート、2-メチルビリジニウム-p-トルエンスルホネート、2-クロロ-1-メチルビリジニウム-p-トルエンスルホネート、2, 4, 6-コリジン-p-トルエンスルホネート、1-エチルビリジニウムクロライド、1-ベンチルビリジニウムクロライド、1-ドデシルビリジニウムクロライド、1-ヘキサデシルビリジニウムクロライド、1-ベンジル-3-ヒドロキシビリジニウムクロライド、1-カルボキシメチルビリジニウムクロライド、2, 6-ジメチル-1-メチルビリジニウムクロライド、1, 1'-ジメチル

40 -4, 4'-ビリジニウムジクロライド、1, 1'-ジメチル-4, 4'-ジメチル-2, 2'-ビリジニウムジクロライド、2, 4'-ジビリジニウムジクロライド、2, 3'-ジビリジニウムジクロライド、1, 2-ビス(4-ビリジニウム)エタンジクロライド、1, 2-ビス(2-ビリジニウム)エチレンジクロライド、2, 2'-ジチオビスビリジニウムジクロライド、ジ-2-ビリジニウムケトンジクロライド等を挙げることができる。第2の発明のレジスト組成物の成分 (c) としては、好ましくは、下記化6に示す一般式 (3) ~

50 (6) で表わされる化合物が挙げられる。

【0065】



【0066】上記式中、R³ は炭素数1ないし30の非置換もしくは置換アルキル基、R⁴ ないしR¹¹ は同一であっても異なっていてもよく、それぞれ水素原子、非置換もしくは置換アルキル基、アルコキシ基、アシリル基、アルケニル基、水酸基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、ニトロ基、カルボキシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルバモイル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、メチル基、ベンジル基、スチリル基、シンナミル基、トリカブト基、シアノ基、ハロゲン原子であり、X⁻ は陰イオン、Zは2価の有機基を示し、Yは非置換または置換の脂環式化合物、芳香族化合物、複素環式化合物を示し、rは正の整数を示す。

【0067】前記一般式(3)～(6)で表わされるビリジニウム塩は、水分子と結合した状態で使用してもよい。なお、前記一般式(3)～(6)で表わされるビリジニウム塩における陰イオンX⁻としては、例えば、ハロゲンイオン、硫酸イオン、過塩素酸イオン、スルホ酸イオン、またはホウ素、アルミニウム、鉄、亜鉛、ヒ素、アンチモン、リン等のハロゲン化合物の陰イオンを挙げることができる。

【0068】また、前記一般式(5)で表わされるビリジニウム塩に導入される2価の有機基Zとしては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ビニレン基、2-ブテニレン基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、フマロイル基、カルボニル基、オキサリル基、カルボニルジオキシ基、スルフィニル基、スルホニル基、ジチオ基、チオカルボニル基、イミノ基、ヒドラジド基、ウレイレン基、カルボイミドイル基、ホルミルイミノ基等を挙げることができる。

【0069】さらに、前記一般式(6)で表わされるビリジニウム塩に導入されるYとしては、例えば、シクロブタン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロヘキセン、アダマンタン、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、インデン、ビフェニレン、フラン、イミダゾール、ピラン、ビリミジン、インドール、カルバゾール、アルリジン等を挙げることができる。

【0070】なお、これらのビリジニウム塩は、例えば、日本化学会編“実験化学講座 21 有機化合物の合成 III”290頁(1958)に記載された方法に準じて合成することができる。

50

【0071】上記式(3)ないし式(6)のビリジニウム塩の中でも、R³の炭素数が10以上のビリジニウム塩を用いると、難溶化層の低減という観点でより好ましい。第2の発明のレジスト組成物には、上述した成分の他にアルカリ可溶性重合体を成分(d)として配合してもよい。アルカリ可溶性重合体は、現像液に対するレジスト膜の溶解速度を調節してパターンの解像性を高める作用を有する。

【0072】かかるアルカリ可溶性重合体としては、ヒドロキシ基又はカルボキシ基が導入された樹脂が好適である。具体的には、前述の第1の発明で挙げたような樹脂を使用することができる。

【0073】第2の発明のレジスト組成物には、上述した成分に加えて、さらに必要に応じて塗膜改質剤としての界面活性剤、または反射防止剤としての染料を配合してもよい。

【0074】第2の発明のレジスト組成物において、前記成分(b)である化学放射線の照射により酸を発生する化合物の配合量は、前記成分(a)である酸により分解する置換基を有する化合物と、前記成分(d)であるアルカリ可溶性重合体との合計量に対し、好ましくは0.1重量%以上30重量%以下、より好ましくは0.5重量%以上20重量%以下の範囲とすることが望ましい。0.1重量%未満であるとパターン形成が困難となり、一方、30重量%を越えると均一なレジスト膜を形成することが困難となったり、エッチング工程後のレジストパターンの除去において残渣が基板表面に生じたりする恐れがある。

【0075】前記成分(c)であるビリジニウム塩の配合量は、前記成分(b)である化学放射線の照射により酸を発生する化合物の配合量から計算されるモル数に対して80モル%以下とすることが好ましく、60モル%以下とすることがより好ましい。この理由は、前記ビリジニウム塩の配合量が80モル%を越えると、レジストとしての感度が著しく低下したり、均一なレジスト膜を形成することが困難となる恐れがあるためである。

【0076】また、前記成分(d)であるアルカリ可溶性重合体は、前記成分(a)である酸により分解する置換基を有する化合物と、前記アルカリ可溶性重合体との合計量を100重量部としたとき、好ましくは90重量部以下、より好ましくは80重量部以下に配合することがよい。この理由は、前記アルカリ可溶性重合体の配合量が90重量部を越えると、露光部と未露光部との溶解速度の差が小さくなり、パターン形成における解像性が低下する恐れがあるためである。

【0077】第2の発明のレジスト組成物は、成分(a)である酸により分解する置換基を有する化合物と、成分(b)である化学放射線の照射により酸を発生する化合物と、成分(c)であるビリジニウム塩、および必要に応じて配合されるアルカリ可溶性重合体を有機

溶媒に溶解させ、この溶液を口過することにより調製され得る。ここで用いる有機溶剤としては、例えば、前述の第1の発明のレジスト組成物で説明したようなケトン系溶媒、セロソルブ系溶媒、エステル系溶媒、アルコール系溶媒、多価アルコール系溶媒が挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いても、混合物の形で用いてもよい。

【0078】次に、第2の本発明のレジスト組成物を用いたレジストパターンの形成プロセスを説明する。まず、前述した成分を有機溶媒に溶解させて調製した組成物の溶液を、スピンドル法等により基板上に塗布した後、通常150℃以下、好ましくは70~120℃で乾燥して感光性の樹脂層(レジスト膜)を形成する。ここで用いる基板としては、例えば、第1の発明のレジスト組成物の場合に説明したような、シリコンウエハ、表面に各種の絶縁膜、電極および配線等が形成された段差を有するシリコンウエハ、マスクブランクスなどが挙げられる。さらに、GaAs、AlGaAs等のIII-V族化合物半導体ウエハ、水晶またはリチウムタンタレイト等の圧電体ウエハ等を使用してもよい。

【0079】次いで、前記レジスト膜の放射線をパターン露光する。ここで露光の光源としては、第1の発明で説明したような紫外線、X線、電子線、イオンビーム等を用いることができ、前述と同様の方法で露光を行なうことができる。

【0080】続いて、パターン露光後のレジスト膜を、通常約70~160℃、好ましくは80~150℃で熱処理(ペーリング)する。なお、前記温度が70℃未満では前記成分(b)により生じた酸を前記成分(a)に十分反応させることができ難となり、一方、160℃を越えるとレジスト膜の露光部および未露光部が分解したり、硬化する恐れがある。

【0081】次いで、ペーリング後のレジスト膜をアルカリ溶液を用いて現像処理し、所望のパターンを得る。ここで現像液として用いるアルカリ溶液としては、第1の発明のレジスト組成物の際に説明したような、無機アルカリ溶液、有機アルカリ溶液、有機溶剤等を挙げることができる。現像処理後の基板およびレジスト膜(レジストパターン)に対しては、水等を用いてリーン処理を施し、さらに、乾燥させる。

【0082】

【作用】本発明者らは、レジスト膜の表面難溶化層の難溶化の程度が、重合体の種類や溶解抑制基の種類および保護率等により異なることを見出だした。すなわち、第1の発明のレジスト組成物の成分(a)は、重量平均分子量Mwを4,000以上50,000以下の範囲内とし、Mw/Mnを1.10以上2.50以下の範囲内に限定している。このように分子量分布を狭くしているので、その水酸基の保護率を比較的均一にそろえることができる。さらに、分子量分布の狭い重合体は、露光波長

に対する透明性が高いので、解像性を向上させることができる。

【0083】また、第1のレジスト組成物においては、成分(c)である含窒素化合物を加えているので、雰囲気中の塩基性物質による表面難溶化層の発生を抑え、レジストの感度を安定化することができる。この含窒素化合物は、レジスト中の酸を捕捉し、酸の失活、拡散の影響を抑える作用を有する。

【0084】通常、化学增幅型レジストでは、光の照射により生じた酸は、雰囲気中の塩基性物質により失活し、レジスト膜表面の溶解速度が低下してしまう。このため、T-TOPと呼ばれる表面難溶化層が生成することが問題となっている。また、光照射により発生した酸が時間とともに拡散することによって、解像性が低下したり、感度が変動することも知られている。

【0085】酸の失活、拡散の影響を抑制するためには、少量の塩基性物質を添加することが効果的であり、例えば、特開昭63-149638号、特開昭63-149639号、および特開昭63-149640号等に記載されている。

【0086】このように、分子量分布が狭く、アルカリ可溶性基の保護率が特定の範囲内である重合体(成分(a))と、含窒素化合物(成分(c))とを含んでいる第1の発明のレジスト組成物を用いると、レジスト膜表面の難溶化層の生成を防止でき、その後の現像処理により断面がより矩形に近い形状の微細なパターンを高感度で形成することが可能となる。

【0087】さらに、第1の発明のレジスト組成物に、成分(d)であるアルカリ可溶性重合体を加えることにより、残渣の発生を抑えることができる。したがって、成分(c)である含窒素化合物の添加による効果と合わせて、表面難溶化層のないレジストパターンを形成することが可能となる。

【0088】また、前記成分(a)よりも保護基導入率が高く、極性の低い化合物を成分(e)として添加することにより、パターン形状をより矩形に近づけ、焦点深度を大きくすることができる。

【0089】本発明者らは、極性の低い成分が塗布膜の上層に多く、極性の高い成分が膜の下部に多いことを見出だした。すなわち、成分(e)は、保護率が高いので現像液に対する溶解速度が成分(a)よりも低く、しかも膜の上部に存在する。このため、成分(e)を加えることによって、表面部分の溶解速度を抑えることができるパターンの先細りを防止して、矩形状の断面を得ることができる。一方、成分(d)のアルカリ可溶性重合体は、成分(a)および成分(e)よりも極性が高いため、膜の下部に多く存在する。さらに、成分(d)は、成分(a)および成分(e)よりも現像液に対する溶解速度が大きいので、基板付近のレジストの溶解性が高められ、すそ引きのないパターンが得られる。

【0090】先に説明したように、第1の発明のレジスト組成物では、成分(a)の分子量分布を狭くしているので、これらの効果を大きくすることができる。また、成分(a)の化合物は、そのアルカリ可溶性基の保護率が比較的そろっているので、成分(d)、成分(e)による膜厚方向の溶解速度を制御することが可能となる。

【0091】特に、第1の発明のレジスト組成物において、成分(c)として、前述の第1ないし第3のビリジン化合物を使用すると、プロセス雰囲気中の有害成分の種類と濃度とに影響されることなく、安定した庇防止効果を得ることが可能となる。また、前記ビリジン化合物を用いることにより、他の含窒素化合物を使用した場合と比較して、感度の低下をよりいっそう小さくでき、生産性の低下を最小限に抑えることができる。

【0092】前記ビリジン化合物がこのように優れた特性を有する理由は明らかではないが、本発明者らは次のように考えた。すなわち、ビリジンは、水や現像液であるアルカリ水溶液には容易に溶解するが、ビリジンに有機基が結合した前記ビリジン化合物は、その有機基の炭素数が増加するにつれて溶解性が低下する。しかしながら、ビリジン化合物が酸と反応し、塩を形成した場合には、溶解性が急激に向上する。このため、レジスト膜の露光部では前記レジスト組成物の(a)成分の化学変化による溶解性の向上に加えて、前記塩の形成による溶解性の向上が相乗され、難溶化層の溶解性が向上するため、感度をあまり損なうことなく庇を防止することができる。

【0093】前記ビリジン化合物の溶解性は、水素原子と炭素原子だけから構成された有機基を有するビリジン化合物の場合に、特に顕著に変化する。一方、前記ビリジン化合物が水酸基、アミノ基、メルカプト基等の置換基を有する場合には、置換基を介してレジスト中の樹脂成分と分子間水素結合が形成され、溶解性が低下してしまう。そのため、酸と反応して塩を形成しても溶解性は向上しないので、安定して庇を防止することができない。

【0094】また、ビリジン化合物は高い沸点を有しているので、レジスト膜の乾燥時や増幅反応を促進するための加熱時に、揮発が抑制される。特に、レジスト膜表面での濃度低下が生じないため、庇を防止することができる。

【0095】第2の発明のレジスト組成物は、酸により分解する置換基を有する化合物である成分(a)と、化学放射線の照射により酸を分解する化合物である成分(b)と、ビリジニウム塩である成分(c)とを含有している。

【0096】このレジスト組成物は、基板上にレジスト膜として形成され、紫外線等によるパターン照射により、前記レジスト膜中の成分(b)から酸を発生し、前記酸は前記レジスト膜中の成分(a)の化合物と反応し

てこの化合物を分解する。そして、前記酸は触媒として作用するため、僅かな光しか到達しない前記レジスト膜の深部でも前記反応が十分に進行する。また、前記レジスト膜中の成分(c)であるビリジニウム塩により、前記反応を阻害するプロセス雰囲気中の有害成分の影響を抑制することができる。その結果、化学增幅型レジストで問題となる前記レジスト膜の表面の難溶化層の生成を防止でき、その後の現像処理により断面形状が矩形をなす微細なパターンを高感度で形成することができる。特に、前記ビリジニウム塩が中性であるため、前記成分(a)の化合物や前記成分(b)の化合物と反応することができなく、長期間にわたって安定した特性を維持することができる。

【0097】また、前記一般式(3)ないし(6)においてR³の炭素数が10以上のビリジニウム塩は陽イオン界面活性剤として作用するため、前記難溶化層に対する現像液の浸透性が改善され、現像が円滑に進行することができる。さらには、前記R³の炭素数が多くなるにつれて疎水性が増大し、レジスト膜の溶解速度が低下するため、表面での溶解速度差が低減されて前記難溶化層の影響が緩和される。

【0098】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

実施例I

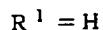
まず、実施例および比較例を示して、第1の発明のレジスト組成物を説明する。

(実施例I-1) ポリ-4-ヒドロキシスチレンの水酸基と、プロモ酢酸tert-ブチルとを反応させることによって、その水酸基の30%にtert-ブトキシカルボニルメチル基を導入したポリマーを得た。このポリマーのGPCを測定したところ、重量平均分子量Mwが25,000、Mw/Mnが1.5であった(Mw:数

表

成分(a) (化1) であらわされる化合物の例

	n/(m+n)	Mw	Mw/Mn
A-1	0.30	25,000	1.5
A-2	0.45	7,000	1.4
A-3	0.20	14,000	1.6
A-4	0.33	16,000	1.8



【0103】

平均分子量、Mw、Mnとともにポリスチレン換算)。得られたポリマーを化合物(A-1)とする。

【0099】化合物(A-1)を、エチルセロソルブアセテート(ECA)に溶解し、石英ウエハ上に1.0μmの膜厚で塗布し、248nmの光に対する透過率を測定し、たところ、71%と高い透明性を示した。

【0100】化合物(A-1)50g、トリフェニルメタンスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート(B-1)0.65g、トリ-*n*-ブチルアミン(C-1)

10 88mg、ポリ-4-ヒドロキシスチレン(Mw 7,000)(D-1)15gを、260gのECAに溶解し、この溶液を0.2μmのフッ素樹脂製メンブランフィルターを用いて濾過し、本発明のレジスト組成物を含有した溶液(R-1)を調製した。

【0101】次いで、前記レジスト溶液(R-1)をシリコンウエハーに塗布し、ホットプレート上、95℃で90秒間加熱することにより乾燥し、厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。続いて、該レジスト膜に所定のパターンを有するマスクを介してKrFエキシマレーザ光(248nm)を光源とする縮小投影露光装置を用いて露光を行なった後、ホットプレート上95℃90秒間ペークした。次いで、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(以下TMAHと略す。)の水溶液に60秒間浸漬して現像し、さらに水洗してレジストパターンを得た。このパターンの断面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察したところ、50mJ/cm²の露光量で、0.25μmのパターンが形成されていた。

0.30μmのパターンの側壁角度は、89.5°であり、このパターンの焦点深度は1.6μmであった。なお、使用した化合物を下記化7、および表1~表3に示す。

【0102】

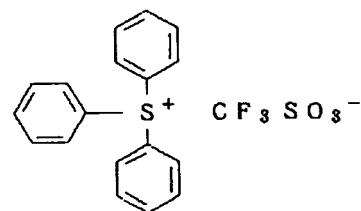
【表1】

1

【化7】

成分 (b) 酸を発生する化合物

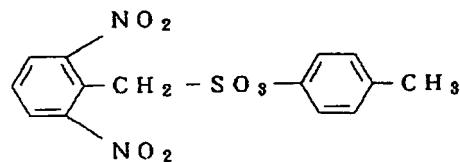
B - 1



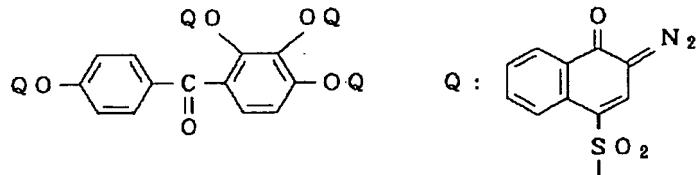
B - 2



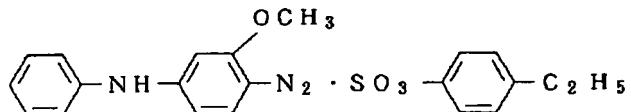
B - 3



B - 4



B - 5



【0104】

【表2】

27
表 2

成分(c) 含窒素化合物

C-1 トリ-n-ブチルアミン
 C-2 トリフェニルイミダゾール
 C-3 2, 4, 6-トリメチルピリジン
 C-4 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン
 C-5 2, 2'-ビピリジン
 C-6 4, 4'-ビピリジン
 C-7 5-ブチル-2-メチルピリジン
 C-8 4-(1-ブチルベンチル)ピリジン
 C-9 2-ベンジルピリジン
 C-10 4-tert-ブチルピリジン
 C-11 1, 2-ビス(4-ピリジル)エタン
 C-12 ポリ(4-ビニルピリジン)
 C-13 2-ビニルピリジン-スチレン共重合体
 C-14 ジフェニルアミン
 C-15 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン
 C-16 ピリジン
 C-17 2-メチルピリジン
 C-18 2-ヒドロキシピリジン
 C-19 ニコチンアミド

28

【0105】
【表3】

表 3

成分(d) アルカリ可溶性重合体

D-1 ポリ-4-ヒドロキシスチレン Mw 7, 000
 D-2 ポリ-4-ヒドロキシスチレン Mw 2, 000
 D-3 m, p-クレゾールノボラック Mw 2, 300
 D-4 スチレンとアクリル酸の共重合体 Mw 5, 000
 共重合比 1:1

D-5 ポリ-4-ヒドロキシスチレン Mw 5, 000

(比較例 I-1) 化合物(A-1)の代わりに、30%の水酸基がtert-ブキカルボニルメチル基で保護されたポリ-4-ヒドロキシスチレン(Mw: 20,000, Mw/Mn: 2, 8) (化合物P-1)を用いた以外は、すべて実施例I-1と同様の組成でレジスト溶液を調製した。実施例I-1と同様の操作でレジストパターンを形成し、断面をSEMにより観察したところ、0.30 μmの線幅のパターンは形成できたが、0.25 μmの線幅のパターンは形成できなかった。また、0.30 μmのパターンの側壁角度は85°であり、このパターンの焦点深度は0.2 μmであった。実

40 施例I-1の結果と比較して、解像性、側壁角度、および焦点深度が劣っていた。このときの露光量は、4.8 mJ/cm²であった。

【0106】なお、化合物(P-1)をECAに溶解し、1.0 μmの膜厚で石英ウエハに塗布し、248 nmの光に対する透過率を測定したところ52%であり、化合物(A-1)と比較して透明性が劣ることがわかった。

(実施例I-2) 化合物(A-1)50 g、化合物(B-1)0.675 g、化合物(C-1)91 mg、化合物(D-1)17.5 g、および成分(e)としての化

合物 (E-1) 1. 4 g を、270 g の3-メトキシブロビオン酸メチル (MMP) に溶解して溶液を得た。この溶液を0. 2 μ mのフッ素樹脂メンブランフィルターを用いて濾過し、本発明のレジスト組成物を含有した溶液 (R-2) を調製した。

【0107】次いで、このレジスト溶液 (R-2) を用いて、実施例 I-1 と同様の条件で露光評価を行なった

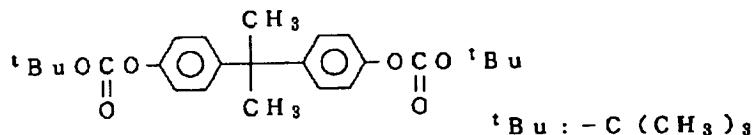
ところ、0. 225 μ mの線幅のパターンを解像した。0. 30 μ mのパターンの側壁角度は89. 7°であり、このパターンの焦点深度は2. 0 μ mであった。また、このときの露光量は4.5 mJ/cm² であった。なお、用いた成分 (e) を下記化8に示す。

【0108】

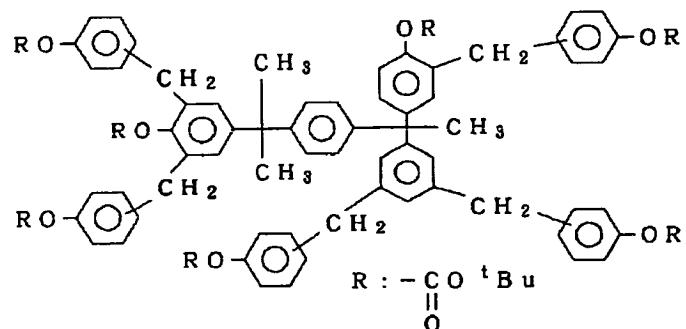
【化8】

成 分 (e)

E - 1



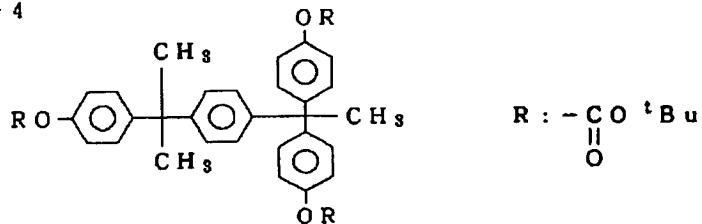
E - 2



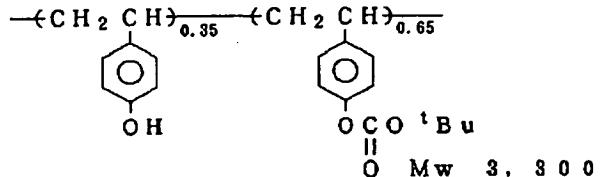
E - 3

E - 2 の R が $-\text{CH}_2\text{CO}^{\text{tBu}}$ であるもの

E - 4



E - 5



(実施例 I-3 ~ I-12) 種々の組成を有するレジスト溶液を調製し、実施例 I-1 と同様の条件で、露光評価を行なった。それぞれについての露光量、解像度、および線幅0. 30 μ mのパターンの側壁角度を、各レジ

スト溶液の組成とともに下記表4にまとめる。

【0109】

【表4】

表 4

実施例	成分 (a)	成分 (b)	成分 (c)	成分 (d)	成分 (e)	溶媒	露光量 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	0.30 μm パターンの 側壁角度
I-3	A-1 50 g	B-1 0.65 g	C-1 8.8 mg	D-2 1.5 g	E-1 1.30 g	MMP 260 g	50	0.225	89.2
I-4	A-1 50 g	B-1 0.95 g	C-2 20.5 mg	D-1 1.8 g	E-2 1.26 g	MMP 252 g	45	0.25	88.0
I-5	A-1 50 g	B-2 0.65 g	C-3 3.7 mg	D-1 1.5 g	E-3 1.95 g	ECA 260 g	60	0.225	89.0
I-6	A-1 50 g	B-2 0.68 g	C-4 3.9 mg	D-4 1.8 g	E-4 1.70 g	ECA 272 g	47	0.25	88.5
I-7	A-2 50 g	B-1 1.30 g	C-1 17.5 mg	D-1 1.5 g	E-5 0.65 g	PGMFA 260 g	44	0.25	88.2
I-8	A-2 50 g	B-1 1.00 g	C-2 21.6 mg	D-1 1.8 g	E-1 3.40 g	EL 332 g	37	0.25	88.7
I-9	A-2 50 g	B-2 0.75 g	C-3 6.7 mg	D-2 1.3 g	E-2 3.15 g	EL 308 g	52	0.225	89.0
I-10	A-2 50 g	B-3 1.26 g	C-4 8.9 mg	D-2 1.3 g	E-3 1.58 g	ECA 252 g	57	0.25	88.0
I-11	A-3 50 g	B-1 1.86 g	C-1 18.3 mg	D-1 1.8 g	E-4 1.36 g	MMP 272 g	48	0.25	87.5
I-12	A-3 50 g	B-1 0.65 g	C-2 16.3 mg	D-4 1.5 g	E-5 0.65 g	EEP 260 g	32	0.25	87.0

【0110】なお、表4中の溶媒は、それぞれ次のもの
を表わす。

PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテル
アセテート

EL：乳酸エチル、EEP：3-エトキシプロピオン酸
エチル

表4に示すように、第1の発明のレジスト組成物は、比
較的少ない露光量で、高い解像性が得られ、側壁角度も
矩形に近いものであった。

(実施例I-13) 化合物(A-1)50 g、化合物
(B-1)4.8 g、2-ベンジルビリジン0.111
g、および化合物(D-1)1.8 gを、275 gのMM
Pに溶解して溶液を得た。この溶液を0.2 μmのフッ
素樹脂製メンブランフィルターを用いて濾過し、本発明
のレジスト組成物を含有した溶液(R-3)を調製し
た。

【0111】次いで、前記レジスト溶液(R-3)をシリ
コンウエハーに塗布し、ホットプレート上、100°C
で60秒間加熱することにより乾燥し、厚さ1.0 μm
のレジスト膜を形成した。続いて、該レジスト膜に所定
のパターンを有するマスクを介してX線を照射して露光
を行なった後、ホットプレート上で80°C20秒間ペー
クした。次いで、2.38%のTMAHの水溶液に60
秒間浸漬して現像し、さらに水洗してレジストパターン
を得た。このパターンの断面をSEMにより観察したと
ころ、170 mJ/cm²の露光量で、0.15 μmのパターンの
パターンが形成されていた。0.30 μmのパターンの側
壁角度は89.0°であった。

(実施例I-14) 実施例I-13に記載のレジスト溶

液(R-3)をシリコンウエハーに塗布し、110°Cのホ
ットプレート上で60秒間加熱して、厚さ0.80 μm
のレジスト膜を得た。加速電圧20 kVの電子線でバタ
ーンを描画した後、70°Cのホットプレート上で120
秒間ペークした。次いで、2.38%のTMAH水溶液
に120秒間浸漬して現像し、さらに水洗してレジスト
パターンを得た。このパターンの断面をSEMにより観
察したところ、12 μCの露光量で、0.12 μmのバ
ターンが形成されていた。0.30 μmのパターンの側
壁角度は89.5°であった。

(実施例I-15) 化合物(A-1)50 g、化合物
(B-4)9 g、インドール0.336 g、化合物(D
-1)1.0 gを、240 gのMMPに溶解して溶液を得
た。この溶液を0.20 μmのフッ素樹脂製メンブラン
フィルターを用いて濾過し、第1の発明のレジスト組成
物を含有した溶液(R-4)を調製した。

【0112】次いで、前記レジスト溶液(R-4)をシリ
コンウエハーに塗布し、ホットプレート上、90°Cで
90秒間加熱することにより乾燥し、厚さ1.0 μmの
レジスト膜を形成した。続いて、該レジスト膜に所定の
パターンを有するマスクを介してi線(365 nm)を
光源とする縮小投影露光装置を用いて露光を行なった
後、ホットプレート上120°C60秒間ペークした。次
いで、2.38%のTMAH水溶液に50秒間浸漬して
現像し、さらに水洗してレジストパターンを得た。この
パターンをSEMにより観察したところ、80 mJ/cm²
の露光量で、0.34 μmのパターンが形成されて
いた。0.30 μmのパターンの側壁角度は0.88.
5°であり、このパターンの焦点深度は0.4 μmであ

った。

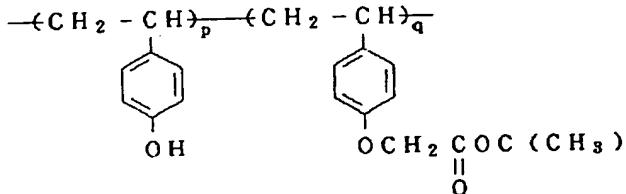
(実施例 I-16) 化合物 (A-1) 50 g、トリフェニルメタンスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート (B-1) 0. 65 g、トリ-*n*-ブチルアミン (C-1) 88 mg、ニコチン酸アミド (C-19) 29 mg、およびポリ-4-ヒドロキシスチレン (丸善石油化学 リンカー PHM-C, M_w 5,000) 15 g を 320 g の乳酸エチルに溶解し、この溶液を 0.2 μm のフッ素樹脂性メンブランフィルターを用いて濾過し、本発明のレジスト組成物を得た。

【0113】次いで、前記レジスト溶液をシリコンウェハーに塗布し、ホットプレート上、100°Cで90秒間加熱することにより乾燥し、厚さ 1.0 μm のレジスト膜を形成した。続いて、該レジスト膜に所定のパターンを有するマスクを介して KrF エキシマレーザ光 (248 nm) を光源とする縮小投影露光装置を用いて露光を行なった後、ホットプレート上 90°Cで90秒間ベークした。次いで、2.38% の TMAH 水溶液に 60 秒間浸漬して現像し、さらに水洗してレジストパターンを得た。このパターンの断面を SEM により観察したところ、60 mJ/cm² の露光量で、0.225 μm のパターンが形成されていた。0.30 μm のパターンの側壁角度は、89.5° であり、このパターンの焦点深度は 2.0 μm であった。

(比較例 I-2) 化合物 (A-1) の代わりに、30% の水酸基が *tert*-ブトキシカルボニルメチル基で保護されたポリ-4-ヒドロキシスチレン (M_w: 4,200, M_w/M_n: 1.7) を用いた以外はすべて実施例 I-15 と同様の組成でレジスト溶液を調製した。実施例 I-15 と同様の操作でレジストパターンを形成し、断面を SEM により観察したところ、0.40 μm の線幅のパターンは形成できたが、0.34 μm のパターンは形成できなかった。

(比較例 I-3) 化合物 (A-1) の代わりに、28% の水酸基が *tert*-ブトキシカルボニルメチル基で保護されたポリヒドロキシスチレン (M_w: 55,000, M_w/M_n: 1.5) を用いた以外は、すべて実施例 I-1 と同様の組成でレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液を、シリコンウェハー上に塗布し、95°C

A-4



$$q / (p + q) = 0.33$$

(レジスト組成物の調製) 成分 (a) として前記化9に

のホットプレート上で 90 秒間乾燥させた後のレジスト膜の表面を観察した。膜表面は、均一ではなく、相分離による小さな凹凸がウェハー一面に発生していた。

【0114】以上実施例 I の結果から、一般式 (1) で表わされる化合物と、含窒素化合物とを含有する第 1 の発明のレジスト組成物は、高感度、高解像性であり、断面が矩形で微細なパターンを形成可能であることがわかる。

実施例 II

10 以下に、第 1 の発明のレジスト組成物における成分 (c) として、ビリジン化合物を使用した例を説明する。

(実施例 II-1 ~ 10、比較例 II-1 ~ 7)

(酸で分解する化合物の合成例) まず、窒素置換した四つ口フラスコ中にポリビニルフェノール (M_w=13,000) 50 g を 200 ml のアセトンに溶解して溶液を得た。この溶液に、炭酸カリウム 17.63 g、ヨウ化カリウム 8.48 g、および *tert*-ブチルプロモアセテート 24.38 g を添加し、攪拌しながら 7 時間

20 リフラクスさせた。続いて、不溶分を濾過により除去した後、アセトンを留去し、150 ml のエタノールに溶解した。この溶液を 1.5 リットルの水中に滴下し、ポリマーを析出させた。濾過したポリマーを 300 ml の水で 5 回洗浄した後、12 時間風乾した。

【0115】その後、再度 220 ml のエタノールに溶解し、同様な操作により再沈、精製を行なった後、50°C の真空乾燥器で 24 時間乾燥し、50.0 g のポリマーを得た。このポリマーは、¹H-NMR スペクトルの測定結果から、ポリビニルフェノール中のヒドロキシ基

30 のうち 33% が *tert*-ブトキシカルボニルメチルエーテルに変化していることがわかった。なお、このポリマーの GPC を測定したところ、重量平均分子量 M_w が 16,000 であり、M_w/M_n が 1.8 であった (M_n: 数平均分子量、M_w, M_n ともにポリスチレン換算)。かかるポリマーを化合物 (A-4) とし、下記化 9 に示す。

【0116】

【化9】

50 示す化合物を使用し、下記表 5 ~ 6 に示す割合で、成分

(b)～成分(d)を配合して完全に溶解した。その後、0.2μmのフッ素樹脂製メンブランフィルターを用い濾過し、実施例II-1～17のレジスト組成物を調製した。

【0117】成分(b)、成分(c)、及び成分(d)としては、それぞれ前記化7に示す化合物、前記表2に

表

示す化合物、前記表3に示す化合物を使用した。また、溶媒は、実施例Iで使用したものと同様のものを用いた。なお、比較例で用いた成分(a)である化合物(P-1)～(P-3)を下記表7に示す。

【0118】

【表5】

5

	成分(a)	成分(b)	成分(c)	成分(d)	溶媒	露光量(mJ/cm ²)	解像度(μm)	0.30μmパターンの側壁角度(deg)
実施例II-1	A-4 23.0 g	B-5 0.8 g	C-5 20モル%	—	EL 76.2 g	53	0.30	88.5
実施例II-2	A-4 21.0 g	B-4 2.8 g	C-6 20モル%	D-5 3.0 g	ECA 73.2 g	60	0.30	88.5
実施例II-3	A-4 14.0 g	B-1 0.3 g	C-7 35モル%	D-5 6.0 g	MMP 79.7 g	40	0.25	89.0
実施例II-4	A-4 14.0 g	B-1 0.3 g	C-8 35モル%	D-5 6.0 g	MMP 79.7 g	29	0.25	89.5
実施例II-5	A-4 14.0 g	B-1 0.3 g	C-9 35モル%	D-5 6.0 g	MMP 79.7 g	37	0.25	89.0
実施例II-6	A-4 14.0 g	B-1 0.3 g	C-10 35モル%	D-5 6.0 g	MMP 79.7 g	40	0.25	89.5
実施例II-7	A-4 14.0 g	B-1 0.3 g	C-11 35モル%	D-5 6.0 g	MMP 79.7 g	55	0.25	89.5
実施例II-8	A-4 14.0 g	B-1 0.3 g	C-12 15モル%	D-5 6.0 g	MMP 79.7 g	42	0.25	89.0
実施例II-9	A-4 14.0 g	B-1 0.3 g	C-13 0.1重量%	D-5 6.0 g	MMP 79.7 g	30	0.25	89.0
実施例II-10	A-4 14.0 g	B-1 0.3 g	C-13 0.1重量%	D-5 6.0 g	MMP 79.7 g	22	0.25	89.5

【0119】

表

【表6】

6

	成分(a)	成分(b)	成分(c)	成分(d)	溶媒	露光量(mJ/cm ²)	解像度(μm)	0.30μmパターンの側壁角度(deg)
実施例II-11	A-4 23.0 g	B-5 0.8 g	C-14 20モル%	—	EL 76.2 g	76	0.35	88.0
実施例II-12	A-4 21.0 g	B-4 2.8 g	C-15 20モル%	D-5 3.0 g	ECA 73.2 g	85	0.35	88.5
実施例II-13	A-4 14.0 g	B-1 0.3 g	C-16 35モル%	D-5 6.0 g	MMP 79.7 g	42	0.30	87.0
実施例II-14	A-4 14.0 g	B-1 0.3 g	C-17 35モル%	D-5 6.0 g	MMP 79.7 g	36	0.25	87.0
実施例II-15	A-4 14.0 g	B-1 0.3 g	C-18 35モル%	D-5 6.0 g	MMP 79.7 g	50	0.30	87.0
実施例II-16	A-4 14.0 g	B-1 0.3 g	C-19 35モル%	D-5 6.0 g	MMP 79.7 g	78	0.30	86.0
実施例II-17	A-4 14.0 g	B-1 0.3 g	C-20 35モル%	D-5 6.0 g	MMP 79.7 g	82	0.25	88.5
比較例II-1	P-1 21.0 g	B-4 2.8 g	C-6 20モル%	D-5 3.0 g	EL 85.0 g	65	0.30	85.0
比較例II-2	P-2 14.0 g	B-1 0.3 g	C-7 35モル%	D-5 6.0 g	MMP 79.7 g	35	0.40	解像せず
比較例II-3	P-3 14.0 g	B-1 0.3 g	C-3 35モル%	D-5 6.0 g	MMP 79.7 g	32	0.30	85.5

【0120】

50 【表7】

	M _w	M _w /M _n	n/(m+n)
P-1	20,000	2.8	0.30
P-2	3,000	2.0	0.65
P-3	12,000	2.9	0.17

【0121】なお、表5～6における成分(c)の添加量のモル%は、成分(b)である酸を発生する化合物のモル数に対する値であり、重量%は成分(a)である酸により分解する化合物と、成分(d)であるアルカリ可溶性重合体との合計量に対する値である。

(レジスト組成物のパターン形成) 前記表5及び6に記載された化合物(実施例II-1, 2, 11, 12)を6インチのシリコンウエハ上にスピンドルコートし、100℃のホットプレート上で90秒間ブリーフして厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。次いで、前記レジスト膜をi線-ステッパー(NA=0.50)でパターン露光し、その後、100℃のホットプレート上で90秒間ベークした。続いて、2.38%濃度のTMAHに43.5秒間浸漬して前記レジスト膜を現像し、さらに、水洗、乾燥することによりレジストパターンを形成した。

【0122】得られたレジストパターンをSEMで観察し、解像されている最少のパターン寸法を解像度と定めた。さらに、レジストパターンのSEM写真を撮影し、0.3μmパターンの側壁角度を測定した。

【0123】前記表5及び6に記載された化合物(実施例II-3～10, 13～17)を6インチのシリコンウエハ上にスピンドルコートし、95℃のホットプレート上で90秒間ブリーフして厚さ1.0μmのレジスト膜を形成した。次いで、前記レジスト膜をKrFエキシマレーザステッパー(NA=0.45)でパターン露光し、その後、95℃のホットプレート上で90秒間ベークした。続いて、2.38%のTMAH水溶液に60秒間浸漬してレジスト膜を現像し、さらに、水洗、乾燥することによりレジストパターンを形成した。

【0124】得られたレジストパターンをSEMで観察

し、前記i線-ステッパーでパターン露光した場合と同様にして、解像度、0.3μmパターンの側壁角度を評価した。

【0125】なお、実施例II-11～13、16、17のパターンの断面には、若干の底が形成されており、実施例II-14、15のパターンの断面は、若干、三角形状であった。これ以外のものは、矩形を有していた。

【0126】得られた結果を、前記表5及び6にまとめた。以上の結果から、成分(c)として、1)炭素原子と水素原子とで構成された置換基、またはアルコキシ基を置換基として少なくとも1つ有するビリジン化合物、2)置換もしくは非置換の2つ以上のビリジン環が、直接にもしくは炭素原子と水素原子とを介して間接に結合することにより形成されたビリジン化合物、または3)ビリジン環を側鎖に有する重合体もしくは共重合体を使用した場合には、パターンの断面形状は、よりいっそう優れて矩形に近づき、微細なパターンを高感度で形成できることがわかる。

実施例III

以下に、実施例および比較例を示して、第2の発明のレジスト組成物を説明する。

30 (実施例III-1～6、比較例III-1～4)

(レジスト組成物の調製) 下記表8に示す組成で、成分(a)、(b)、(c)及び(d)を配合して完全に溶解した。その後、0.2μmのフッ素樹脂製メンブランフィルタを用いて過濾し、実施例III-1～6、および比較例III-1～4のレジスト組成物を調製した。

【0127】

【表8】

表 8

	成分 (a)	成分 (b)	成分 (c)	成分 (d)	溶媒	維持率 (%)
実施例 III-1	A-5 23.0 g	B-5 2.0 g	CC-1 20モル%	—	EL 75.0 g	100
実施例 III-2	A-5 23.0 g	B-5 2.0 g	CC-2 20モル%	—	EL 75.0 g	100
実施例 III-3	A-5 23.0 g	B-5 2.0 g	CC-2 30モル%	—	EL 75.0 g	99
実施例 III-4	A-6 16.2 g	B-4 2.8 g	CC-3 20モル%	DD-2 6.0 g	ECA 75.0 g	100
実施例 III-5	A-5 21.0 g	B-1 1.0 g	CC-4 15モル%	DD-1 3.0 g	MMP 75.0 g	100
実施例 III-6	A-5 21.0 g	B-1 1.0 g	CC-5 15モル%	DD-1 3.0 g	MMP 75.0 g	100
比較例 III-1	A-5 23.0 g	B-5 2.0 g	C-14 20モル%	—	EL 75.0 g	88
比較例 III-2	A-5 23.0 g	B-5 2.0 g	C-15 20モル%	—	EL 75.0 g	80
比較例 III-3	A-6 16.2 g	B-4 2.8 g	C-18 20モル%	DD-2 6.0 g	ECA 75.0 g	85
比較例 III-4	A-6 16.2 g	B-4 2.8 g	C-19 20モル%	DD-2 6.0 g	ECA 75.0 g	82

【0128】使用した成分 (a) 酸により分解する置換基を有する化合物、成分 (c) ピリジニウム塩、及び成分 (d) アルカリ可溶性重合体を、それぞれ、下記化1

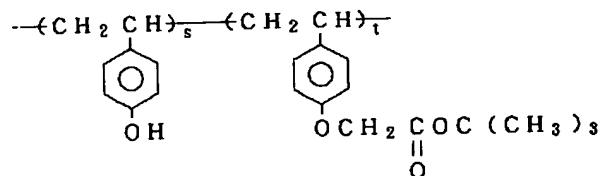
0、表9、及び化11に示す。

[0129]

【化 10】

分 (d) アルカリ可溶性重合体を、それぞれ、下記化
酸により分解する置換基を有する化合物

(A - 5)

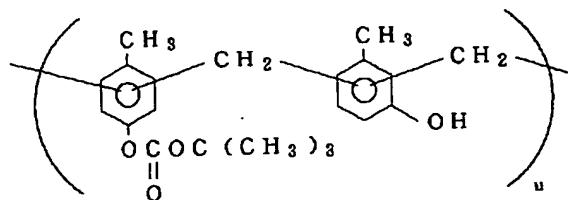


$$t / (s + t) = 0.36$$

$$M_w = 28,000$$

$$M_w/M_n = 20$$

(A - 6)



Mw : 5, 000

[表 9]

[0130]

表 9

ビリジニウム塩

CC-1 2, 4, 6-コリジン-p-トルエンスルホネート

CC-2 セチルビリジニウムクロリド

CC-3 ドデシルビリジニウムクロリド

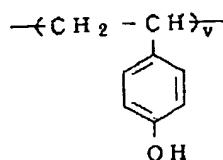
CC-4 1, 1'-ジヘプチル-4, 4'-ビビリジニウムジクロリド

CC-5 1, 1'-ジベンジル-4, 4'-ビビリジニウムジクロリド

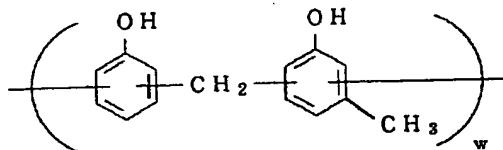
【0131】

【化11】
アルカリ可溶性重合体

DD-1

Mw: 5,000
(丸善石油化学 リンカーフHM-C)

DD-2



Mw: 6,700

【0132】なお、上記表8における成分(c)のモル数は、光酸発生剤のモル数に対する値である。

(レジスト組成物の保存安定性の測定) 実施例 III-1～6、及び比較例 III-1～4のレジスト組成物を石英ウエハにスピンコートしてレジスト膜を形成し、前記分光光度計を用いて紫外スペクトルを測定した。この紫外線スペクトルから前記光酸発生剤の吸収極大における吸光度を求めて、調製直後の吸光度とした。さらに、室温で10日間保存した後、同様にして吸光度を測定した。これら2つの吸光度を用いて吸光度の維持率を計算して、前記表8にまとめた。

【0133】表8に示すように、本発明のレジスト組成物(実施例 III-1～6)は、99%以上の維持率を示しており、前記酸を発生する化合物に経時変化がないことがわかる。これに対して、比較例 III-1～4では88%以下の維持率となり、酸を発生する化合物の経時変化が進行していることがわかった。

(実施例 III-7) 前記表8に記載された実施例 III-

5と同一組成のレジスト組成物を6インチのシリコンウエハ上にスピンコートし、100°Cのホットプレート上で90秒間ブリーフして厚さ1.0 μmのレジスト膜を形成した。次いで、前記レジスト膜をKrfエキシマレーザステッパー(NA=0.45)でパターン露光した後、95°Cのホットプレート上で90秒間ペークした。続いて、2.38%濃度のTMAH水溶液に50秒間浸漬して前記レジスト膜を現像し、さらに水洗、乾燥することによりレジストパターンを形成した。

【0134】得られたレジストパターンをSEMにより観察したところ、露光量32mJ/cm²で0.25 μmの幅のパターンが解像されていた。そして、パターンの断面形状は矩形となっており、底の発生は全く認められなかった。

(比較例 III-5) 成分(c)であるビリジニウム塩を50 添加しない以外は、実施例 III-5と同様のレジスト組

成物を用い、前記実施例 III-7 と同一の条件でレジストパターンを形成した。

【0135】得られたレジストパターンを SEM により観察したところ、露光量 1.5 mJ/cm^2 で $0.50 \mu\text{m}$ の幅のパターンが解像されていた。しかしながら、パターンの断面形状は粗悪であって、隣接するパターンと接触するほどの底が発生し、この後の前記レジストパターンをマスクとしたエッチング工程において正確なパターン寸法を維持できないと判断された。

(実施例 III-8) 前記表 8 に記載された実施例 III-10

2 と同一組成のレジスト組成物を 6 インチのシリコンウエハ上にスピンドルコートし、 100°C のホットプレート上で 90 秒間ブリーチして厚さ $1.0 \mu\text{m}$ のレジスト膜を形成した。次いで、前記レジスト膜を i- 線ステップ ($\text{NA} = 0.50$) でパターン露光した後、 100°C のホットプレート上で 90 秒間ペーチした。続いて、 2.3 8% 濃度の TMAH 水溶液に 40 秒間浸漬して前記レジスト膜を現像し、更に水洗、乾燥することによりレジストパターンを形成した。

【0136】得られたレジストパターンを SEM により観察したところ、露光時間 1.5 msec で $0.30 \mu\text{m}$ の幅のパターンが解像され、また、パターンの断面形状は矩形となっており、底の発生は全く認められなかつ

た。

(比較例 III-6) 成分 (c) であるビリジニウム塩を添加しない以外は、実施例 III-2 と同様のレジスト組成物を用い、前記実施例 III-8 と同一の条件でレジストパターンを形成した。

【0137】得られたレジストパターンを SEM により観察したところ、露光時間 4.5 msec で $0.60 \mu\text{m}$ の幅のパターンが解像されていた。しかしながら、パターンの表面には底が発生しており、断面形状は粗悪であった。

【0138】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、特に短波長の光源に対して、高感度、高解像性であり、断面が矩形で微細なレジストパターンを形成可能なレジスト組成物が提供される。

【0139】また、本発明によれば、保存安定性に優れ、表面離溶化層に起因する底を生じることなく、断面が矩形で微細なパターンを得ることを可能とするたレジスト組成物が提供される。

20 【0140】よって、本発明のレジスト組成物、およびこれを用いたパターンの形成は、LSI 等の電子部品の微細加工工程に用いられるフォトリソグラフ技術において有効であり、その工業的価値は極めて大きい。

【手続補正書】

【提出日】平成 6 年 1 月 28 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】成分 (e) である、酸に対して不安定な基でアルカリ可溶性基の 50% 以上が保護され、重量平均分子量が 20,000 以下の化合物の配合量は、前記成分 (a) である一般式 (1) で表わされる化合物と、成分 (d) であるアルカリ可溶性重合体との合計量に対して、約 0.2 重量% 以上約 3.0 重量% 以下 が好ましく、

0.5 重量% 以上 2.0 重量% 以下 がより好ましい。0.2 重量% 未満では十分な効果が得られず、一方、3.0 重量% を越えると残渣を生じるおそれがある。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0109

【補正方法】変更

【補正内容】

【0109】

【表 4】

表 4

実施例	成分 (a)	成分 (b)	成分 (c)	成分 (d)	成分 (e)	溶媒	露光量 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	0.30 μm パターンの 側壁角度
I-3	A-1 5.0 g	B-1 0.65 g	C-1 8.8 mg	D-2 1.5 g	E-1 1.30 g	MMP 260 g	50	0.225	88.2
I-4	A-1 5.0 g	B-1 0.95 g	C-2 2.05 mg	D-1 1.3 g	E-2 1.26 g	MMP 252 g	45	0.25	88.0
I-5	A-1 5.0 g	B-2 0.65 g	C-3 3.7 mg	D-1 1.5 g	E-3 1.95 g	ECA 260 g	60	0.225	88.0
I-6	A-1 5.0 g	B-2 0.68 g	C-4 3.9 mg	D-4 1.8 g	E-4 1.70 g	ECA 272 g	47	0.25	88.5
I-7	A-2 5.0 g	B-1 1.80 g	C-1 1.75 mg	D-1 1.5 g	E-5 0.65 g	PGMEA 260 g	44	0.25	88.2
I-8	A-2 5.0 g	B-1 1.00 g	C-2 2.16 mg	D-1 1.8 g	E-1 3.40 g	EL 332 g	37	0.25	88.7
I-9	A-2 5.0 g	B-2 0.75 g	C-3 6.7 mg	D-2 1.3 g	E-2 3.15 g	EL 308 g	52	0.225	89.0
I-10	A-2 5.0 g	B-3 1.26 g	C-4 8.9 mg	D-2 1.3 g	E-3 1.58 g	ECA 252 g	57	0.25	88.0
I-11	A-3 5.0 g	B-1 1.36 g	C-1 1.83 mg	D-1 1.8 g	E-4 1.36 g	MMP 272 g	48	0.25	87.5
I-12	A-3 5.0 g	B-1 0.65 g	C-2 1.63 mg	D-4 1.5 g	E-5 0.65 g	EEP 260 g	32	0.25	87.0

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0116

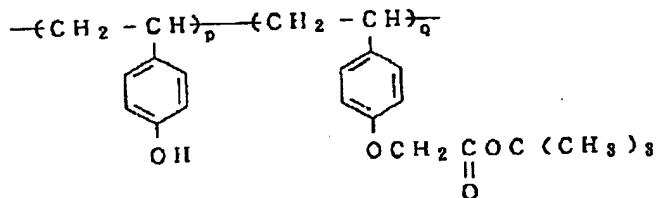
【補正方法】変更

【補正内容】

[0 1 1 6]

【化 9】

A - 4



$$q / (p + q) = 0.33$$

(レジスト組成物の調製) 成分 (a) として前記化9に示す化合物を使用し、下記表5～6に示す割合で、成分 (b) ～成分 (d) を配合して完全に溶解した。その後、0.2 μ mのフッ素樹脂製メンブレンフィルターを用い過濾し、実施例 II-1～17のレジスト組成物を調製した。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0121

【補正方法】変更

【補正內容】

【0121】なお、表5～6における成分(c)の添加量のモル%は、成分(b)である酸を発生する化合物の

モル数に対する値であり、重量%は成分 (a) である酸により分解する化合物と、成分 (d) であるアルカリ可溶性重合体との合計量に対する値である。

(レジスト組成物のパターン形成) 前記表5及び6に記載された化合物(実例II-1, 2, 11, 12)を6インチのシリコンウエハ上にスピンドルコートし、100°Cのホットプレート上で90秒間ブリーフして厚さ1.0 μ mのレジスト膜を形成した。次いで、前記レジスト膜をi線一ステッパ($NA = 0.50$)でパターン露光し、その後、100°Cのホットプレート上で90秒間ペークした。続いて、2.38%濃度のTMAHに45分間浸漬して前記レジスト膜を現像し、さらに、水洗、乾燥することによりレジストパターンを形成した。

フロントページの読み

(51) Int.Cl.	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L	21/027			
(72) 発明者 親里 直彦	神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地	株	(72) 発明者 佐藤 一夫	神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地
式会社東芝研究開発センター内			式会社東芝研究開発センター内	株
(72) 発明者 大西 康伸	神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地	株	(72) 発明者 千葉 謙治	神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地
式会社東芝研究開発センター内			式会社東芝研究開発センター内	株
			(72) 発明者 林 理生	神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地
				式会社東芝研究開発センター内